

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-197717

(43)Date of publication of application : 07.10.1985

(51)Int.Cl.

C08G 18/42

(21)Application number : 59-052828

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1984

(72)Inventor : HIRAI KOJI
YOSHIMURA NORIAKI
OKAMURA TAKAYUKI
MATSUMOTO MITSUO

(54) PRODUCTION OF POLYURETHANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyurethane excellent in hydrolysis resistance, heat resistance, low-temperature properties, etc., by reacting a specified polymer polyol derived from α -methyl- α -valerolactone with a polyisocyanate.

CONSTITUTION: A poly(α -methyl- α -valerolactone) polyol is formed by effecting the ring opening polymerization of α -methyl- α -valerolactone with the aid of a compound having at least two active hydrogen atoms (e.g., ethylene glycol) as an initiator. After the addition of ϵ -caprolactone to the reaction system, the reaction is continued to modify the terminals of the polyol with ϵ -caprolactone. The obtained polyol of an average MW of 300W10,000 is reacted with a polyisocyanate (e.g., 2,4-tolylene diisocyanate) in the presence of, if necessary, a chain extender to obtain the purpose polyurethane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-197717

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 G 18/42

識別記号

CHQ

庁内整理番号

7019-4J

⑭ 公開

昭和60年(1985)10月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリウレタンの製造方法

⑯ 特 願 昭59-52828

⑰ 出 願 昭59(1984)3月19日

⑱ 発 明 者	平 井 広 治	倉敷市酒津青山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者	吉 村 典 昭	倉敷市酒津青山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑳ 発 明 者	岡 村 高 幸	倉敷市酒津青山2045番地の1	株式会社クラレ内
㉑ 発 明 者	松 本 光 郎	倉敷市酒津青山2045番地の1	株式会社クラレ内
㉒ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	倉敷市酒津1621番地	
㉓ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタンの製造方法

2. 特許請求の範囲

高分子ポリオールとポリイソシアネート及び必要により鎖伸長剤からポリウレタンを製造する方法において、該ポリオール成分として、 β -メチル- δ -バレロラクトンを活性水素原子を2個以上有する化合物で開環重合反応した後さらに ϵ -カプラクトンを添加して反応することにより得られる平均分子量300~10,000のポリオールを使用することを特徴とする耐加水分解性良好なポリウレタンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐加水分解性及び耐熱性、低温特性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリウレタンの製造方法に関するものである。

従来からポリウレタンは、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール等の高分子ポリオールとポリイソシアネート、そして必要により活

性水素原子を有する低分子化合物を原料とし、これらを反応させて製造されているが、このうちポリオール成分としてポリエステルポリオールを用いたものは耐加水分解性に劣り、その結果比較的短期間に表面が粘着性を有するようになつたり、あるいは亀裂などが生じたりして、使用上かなり制限されることとなる。ポリエステルポリオールに代えてポリエーテルポリオールを使用したポリウレタンは耐加水分解性においては十分に満足できるものとなるが、その反面耐光性が非常に悪く、さらに力学的物性、耐摩耗性、耐油・耐溶剤性の点でも難を来すこととなる。また高分子ポリオール成分として耐加水分解性の良好なポリカーボネートポリオール、例えば1,6-ヘキサジオールポリカーボネートを使用した場合には、ポリエーテルポリオールを使用した場合に生ずる上記諸欠点が改善されることとなるが、ポリカーボネートポリオールは極めて高価であり、かつ耐寒性においてまだ難がある。

一方、従来のポリエステル系ポリウレタンであ

つてしかも耐加水分解性の比較的良好なものとして、ポリカプロラクトンポリオールを使用したものや、1,6-ヘキサジオールとネオペンテルグリコールおよびアジピン酸より得られるポリエステルポリオールを使用したものなどが知られているが、これらのポリウレタンも満足できるような耐加水分解性を有していない。

本発明者等は、高分子ポリオールとして分子内に $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O-}$ 基を有する高分子ポリオール、たとえばポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ジオールを用いたポリウレタンが耐加水分解性に極めて優れかつ耐光性、耐寒性等も兼ね備えていることを見出した(特願昭58-134100号及び特願昭58-230396号)。しかしながらその後の研究で、この $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O-}$ 基を有する高分子ポリオールを用いたポリウレタンは耐熱性の点で劣り高温下に放置するとポリウレタンが熱分解を受け、その結果該ポリウレタンの有している優れた性能が損われることを見出した。

本発明の目的は、分子内に $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$

0-基を有する高分子ポリオールを用いたポリウレタンの有している優れた耐加水分解性、耐光性、耐寒性等が実質的に損われることなく、耐熱性が著しく改善されたポリウレタンを提供することにある。この目的は、分子内に2個以上の水酸基を有する高分子ポリオールとポリイソシアナート及び必要により鎖伸長剤からポリウレタンを製造する方法において、該ポリオール成分として、 β -メチル- δ -バレロラクトンを活性水素原子を2個以上有する化合物で開環重合反応したのちさらに ϵ -カプロラクトンを添加して反応することにより得られる平均分子量300~10,000のポリオールを使用することによつて達成される。

ポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールは、それ自体耐熱性に劣り、たとえば120°Cの温度条件下に放置すると急激に β -メチル- δ -バレロラクトンモノマーへの解重合が起こり、そしてこのような解重合は、たとえばポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールの分子末端水酸基にさらに ϵ -カプロラクトンを反応さ

せてポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールを変性させてもやはり依然として高温条件下で解重合が起こるのに対して、この変性されたポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールをポリウレタンに用いた場合には、変性前のポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールを用いたポリウレタンの有していた熱劣化性が顕著に向上するという事実は全く当業者の理解を超えるものである。

本発明に用いられる変性されたポリオールの合成は、 β -メチル- δ -バレロラクトンを活性水素原子を2個以上有する低分子化合物を開環剤とし開環重合触媒等を使用して開環付加し、その後に ϵ -カプロラクトンを開環付加させることにより得られる。

上記の活性水素原子を2個以上有する低分子化合物としては、エチレングリコール、ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子ポリオール類、エチレンジアミン、ヘキサメチレン

ジアミン等の低分子ポリアミン類、さらにエタノールアミン等の低分子アルカノールアミン類があげられる。

上記と同様の方法で得られるポリ(ϵ -カプロラクトン)ポリオールやまたジオールとジカルボン酸からの縮合重合により得られるポリエステルポリオールは一般に融点が30~60°Cと高く、かつ結晶化傾向が大きいため、これらのポリオールから得られるポリウレタンは、ソフトセグメント成分の結晶硬化を起こし弾性が損われやすく、さらにこれらポリオールは、溶解粘度が高くポリウレタンを合成する際の作業性に支障を来すことがあるが、ポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)骨格はそれ自体が無定形であり、したがって本発明に用いられる変性高分子ポリオールは室温で極めて低粘度の液体となり上記のような欠点を有していない。またメチル- δ -バレロラクトンには、 α -メチル- δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 γ -メチル- δ -バレロラクトン及び δ -メチル- δ -バレロラクト

ンがあるが、ポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)系のポリウレタンのみが耐加水分解性において優れている。他のメチル-δ-バレロラクトンやメチル置換されていないδ-バレロラクトンからの開環重合体をソフトセグメント成分とするポリウレタンはその他のポリエステル系ポリウレタンと同様に耐加水分解性において満足できるものではない。またポリ-ε-カプロラクトン系ポリウレタンも耐加水分解性において満足できるものではない。

さらにポリ(メチル-δ-バレロラクトン)系ポリウレタンの中でポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)系ポリウレタンのみが耐光性に関して特に優れている。さらに耐摩耗性、耐油性、耐寒性、その他の力学的物性においても従来から知られているポリエステル系ポリウレタンと比べて全く遜色が無い。

本発明において、β-メチル-δ-バレロラクトンの開環により生じる基すなわち $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-CH}\cdot$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 基の割合が金高分子ポリオール

ち20重量%以上、特に40重量%以上である場合に耐加水分解性の点で好ましい結果が得られる。もつとも好ましくは、高分子ポリオールの両末端にある $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-CH}\cdot$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ とβ-メチル-δ-バレロラクトンの開環重合開始剤として用いた低分子化合物に基づく基を除いた他は全て $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-CH}\cdot$ $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 基である場合である。また結晶化傾向の大きなポリブチレンアジベートポリオールやポリヘキサメチレンアジベートポリオールの20重量%以上特に40重量%以上をこの変性高分子ポリオールに代えることにより、得られるポリウレタンは耐加水分解性を有すると共に結晶化も抑制されたものになるため、低温特性及び弾性物性の良好なものとなる。

本発明で用いられる高分子ポリオールはたとえば次の様にして得られる。

まず、活性水素原子を2個以上有する化合物にβ-メチル-δ-バレロラクトンを開環付加重合する。通常、この反応は触媒の存在下で行なわれる。使用される触媒としては、ラクトンの開環重

合に用いられる公知の触媒、たとえば硫酸、リン酸等の鉱酸、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、γ-ブチルリチウム等のアルキル金属化合物などが用いられる。触媒は、ラクトンに対して通常0.001~10モル%の範囲内で使用されることが望ましい。また、この反応は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行なわれる。この反応を行なうに先立つて、β-メチル-δ-バレロラクトンおよび前記低分子化合物は、できる限り水分含量を低下させておくことが望ましい。反応は通常0℃以上の温度で行なわれるが、ポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)ポリオールが熱的に必ずしも安定とは言えないので120℃を越えない温度条件が好ましい。反応時間としては、通常、10分から50時間程度の範囲内から選ばれる。また、反応は通常、溶媒の不存在下で行なわれるが、反応に対して不活性な溶媒を用いることもできる。反応がほとんど完結したのち、所定量のε-カプロラクトンを仕込んでさらに反応を継続し、ポリ

(β-メチル-δ-バレロラクトン)ポリオール(以下PMVLと略す)の末端をε-カプロラクトン変性する方法によつて本発明に用いられる高分子ポリオールが得られる。もちろんε-カプロラクトン変性量が多いほど耐熱性は向上するが耐加水分解性は低下する。したがつて変性ポリオールを合成する際に、β-メチル-δ-バレロラクトンとε-カプロラクトンのモル比は1:0.1~5、特に1:0.2~2の範囲が好ましい。本発明で使用されるポリエステルポリオールの熱安定性は、PMVLを製造する際に使用した触媒の種類によつて妨げられる場合があつたり、あるいはこれら触媒の存在によりポリウレタン化の際の望ましくない副反応が生じたりするので、得られた変性ポリエステルポリオールを水により洗浄して触媒物質を除去しておくのが望ましい。本発明においてポリオールの平均分子量は通常500~10,000である。物性面等より好ましくは600~4,000位である。

本発明に用いられる有機ポリイソシアネートと

しては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、水添化フェニレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環族ジイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートは単独で用いても、また混合して用いてもよい。

またポリウレタンの合成において、2個以上の活性水素原子を有する低分子化合物が通常鎖伸長剤として使用されているが、本発明の方法においてもこれらの活性水素原子化合物を使用することができる。これら活性水素原子含有化合物の代表例として、例えば、エチレングリコール、ブタン

ジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシレングリコール等のジオール類や、水、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等が挙げられ、これら化合物は単独で、あるいは混合して用いてもよい。さらに必要により、一価の低分子アルコール、低分子アミンなどを交性剤として用いることもできる。

ポリウレタンを得るための操作方法に関しては、公知のウレタン化反応の技術が用いられる。たとえば、高分子ポリオールと活性水素原子を有する低分子化合物とを混合し、約40~100℃に予熱したのち、これら化合物の活性水素原子数とNCO基の比が約1:1となる割合の量のポリイソシアネート化合物を加え、短時間強力にかき混ぜた

後、約50~150℃で放置すると得られる。さらにはポリウレタンプレポリマーを経由して行なうこともできる。普通水分などの影響を受けるため、ポリイソシアネート化合物はごくわずかに過剰に用いられる。これらの反応を、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、ベンゼン、トルエン、エチルセロソルフ、トリクレン等の1種または2種以上からなる溶媒中に行なうこともできる。この場合、濃度は10~40重量%の範囲内で行なうと、高分子量のものを得るのに好都合である。

かかる本発明方法によつて得られるポリウレタンは耐加水分解性が際立つて優れていて種々の用途に展開できるものである。本発明で得られるポリウレタンの製法及び用途について数例のべる。

(1) 実質的に線状の熱可塑性ポリウレタンベレントを作りこれを加熱溶融して射出成形、押出成形カレンダー加工等の方法によりエラストマー製品をつくる。

(2) 高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート及び鎖伸長剤を一括に混合するか、または予め高分子ポリオールと有機ポリイソシアネートとを反応させて末端イソシアネート基または末端水酸基を有するプレポリマーを作り、これに鎖伸長剤またはポリイソシアネートを混合して、注型エラストマー、塗料、接着剤等の用途に使用する。

(3) 溶液重合で得たポリウレタンやあるいは溶液重合でえたポリウレタンを溶剤に溶解し、合成皮革、人造皮革繊維等へのコーティング剤及び含浸剤、風合調節剤として使用する。

(4) 末端イソシアネートプレポリマーを溶剤に溶解し、これに鎖伸長剤等を添加して安定な紡糸原液を調製し、湿式法あるいは乾式法により弾性繊維をつくる。

(5) 高分子ポリオールに発泡剤等の各種添加剤を配合し、これに有機ポリイソシアネートまたは末端イソシアネート基を有するプレポリマーを加えて高速攪拌し発泡させ、熱融着性のあるポ

リエステル系ポリウレタンのフォーム製品をつくる。

更に具体的な用途について述べれば、本発明で得られるポリウレタンは、シート、フィルム、ロールギア、ソリッドタイヤ、ベルト、ホース、チューブ、防振材、パッキング材、靴底（マイクロセルラー等）、人造皮革、繊維処理剤、クッション材、塗料、接着剤、シーリング材、防水材、床材、弾性繊維等に有用である。

次に参考例、実施例、比較例により本発明を更に具体的に説明する。

なお実施例中、ポリウレタンの耐加水分解性は、60μの厚さのポリウレタン皮膜を100℃の熱水中で1週間加水分解促進テストを行ない、そのフィルムをDMFに再溶解して測定した対数粘度の保持率をもつて評価した。低温柔軟性については、厚さ0.2mmの試験片をつくり東洋測器製造株式会社動的粘弾性測定器バイブロンModel DDV-I(110HZ)によるT_gを測定すること及びさらにポリウレタン溶液を人工皮革蓋体の上に乾燥後の

厚みが20μとなるように塗布乾燥し-20℃における耐屈曲性を評価した。耐屈曲性は、ストローク幅（最長時3mm、最短時1mm）で屈曲回数8600回/時間の屈曲試験機を用いて行なつた。10万回以上で変化がない時は○、少々傷がつく時は△、基体が見える程傷つく場合は×をもつて示した。さらに耐表面摩耗性は、厚さ1mmのフィルムを使用しテーパー型摩耗試験機（H-22、荷重1000g、1000回）での摩耗量をもつて表わした。また耐熱性の評価については、理学電機製示差走査熱量天秤TG-DSCを用い、窒素中サンプル10mg使用し、210℃の一定温度において5時間後の熱重量減少率を測定し耐熱性を評価した。また実施例において使用したポリウレタンの原料であるポリオール、ポリイソシアネート及び鎖伸長剤については略号を用いて示したが略号と化合物の関係は以下のとおりである。

以下余白

略 号	化 合 物
P-β-MVL	開始剤としてエチレングリコールを用いたポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)グリコール
PCL	開始剤としてエチレングリコールを用いたポリε-カプロラクトングリコール
P-β-MVL/PCL=70/30	開始剤としてエチレングリコールを用い、β-メチル-δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンを逐次添加して得られる重合体でその重量比が70:30のポリマージオール
P-β-MVL/PCL=50/50	開始剤としてエチレングリコールを用い、β-メチル-δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンを逐次添加して得られる重合体でその重量比が50:50のポリマージオール
PCL/P-β-MVL=50/50 ランダム共重合	開始剤としてエチレングリコールを用い、β-メチル-δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンを重量比で50:50の割合で同時添加してランダム共重合したポリマージオール
PBA	ポリブチレンアジベートグリコール
PEA	ポリエチレンアジベートグリコール
TDI-80	トリレンジイソシアネート混合物 (2,4-が80%, 2,6-が20%)
MDI	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
BD	1,4-ブタンジオール
BHEB	1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン

参考例 1

攪拌装置、滴下ロート及びガス出入口を備えた内容300mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換したのち、該フラスコにエチレングリコール4.3g及びブチルリチウム0.09gを仕込み、攪拌しながらバスの温度を40℃に保ち、激しく攪拌しながらβ-メチル-δ-バレロラクトン10.5gを滴下ロートより一度に添加した。直ちに溶液の粘度が上昇した。2時間後、ε-カプロラクトン4.6gを添加し、さらに反応を続行した。1時間後攪拌を停止し、フラスコの内容物を取り出し精製したクロロホルム600mlに室温下で溶解させ、同温度下で600mlの蒸留水を加えて洗浄操作を3回行なつた。次にクロロホルム、水を完全に留去した。このポリエステルポリオールの分子量は2,500であり、液状であつた。実施例1～6、比較例1～5

第1表に示した原料を用い、ポリウレタンを製造した。すなわち、ポリオールとポリイソシアネートの所定量を窒素下60℃で反応させる。得ら

第 1 表

	ポリオール：平均分子量 (モル比)	ポリイソシ アネート (モル比)	鎖伸長剤 (モル比)
実施例 1	P- β -MVL/PCL=70/30:3000 (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)
2	P- β -MVL/PCL=50/50:3000 (1.0)	・	・
3	P- β -MVL/PCL=70/30:2000 (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)
4	P- β -MVL/PCL=50/50:2000 (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)
比較例 1	P- β -MVL : 5000 (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)
2	PCL/P- β -MVL=50/50:3000 ランダム共重合 (1.0)	・	・
3	PCL : 5000 (1.0)	・	・
4	PBA : 3000 (1.0)	・	・
5	PEA : 3000 (1.0)	・	・
実施例 5	P- β -MVL/PCL=40/60:2000 (1.0)	TDI (4.0)	BHEB (3.0)
6	P- β -MVL/PCL=60/40:2000 (1.0)	・	・

れたプレポリマーをジメチルホルムアミド（以下 DMF と略す）に 2.5 重量% 濃度となる様に溶解させる。次に所定量の鎖伸長剤を DMF に溶解させたのち、この溶液を前述のプレポリマー溶液に添加し、70°C で 10 時間撹拌して反応させ、ポリウレタンの DMF 溶液を得る。

この溶液のポリウレタン濃度を 1.0 重量% に調整したのち、この液をガラス板上に流延し、乾燥して厚さ 50 μ および 200 μ の乾式皮膜を得る。この乾式皮膜を種々の物性試験に供した。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	耐加水分解性 対数粘度保持率 (%)	耐熱性 重量減少率 (%)	低 温 特 性		テーパー摩耗 (μ)	総合評価
			T _g (°C)	耐屈曲性		
実施例 1	80	5	-25	○	20	○
2	65	3	-27	○	18	○
3	79	3	-24	○	22	○
4	63	1	-26	○	20	○
比較例 1	89	48	-21	$\Delta \sim \circ$	25	×
2	62	27	-25	○	20	×
3	28	3	-26	○	18	$\times \sim \Delta$
4	20	5	-22	Δ	23	×
5	7	25	-15	Δ	26	×
実施例 5	50	1	-26	○	19	○
6	61	3	-24	○	21	○

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

平 2.12.12 発行

昭和 59 年特許願第 52828 号（特開昭 60-197717 号、昭和 60 年 10 月 7 日発行 公開特許公報 60-1978 号掲載）については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号
C08G 18/42	CHQ	7602-41

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示

特願昭 59-52828 号

2. 発明の名称

ポリウレタンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都港区 1621 番地

(108) 株式会社 クラレ

代表取締役 中村 尚夫

4. 代理人

東京都港区新橋 2045 の 1

株式会社 クラレ 内

電話 金 0864 (25) 9325 (直通)

(6747) 弁護士 本多 堅

(東京連絡先)

株式会社クラレ特許部

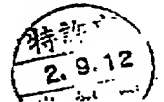
電話 東京 03 (347) 3100

03 (387) 9427

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄および発明の

詳細を説明の欄



6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書第 1 頁第 15 行の「耐加水分解性及び耐熱性、低湿特性」を「耐加水分解性、耐熱性及び低湿特性」に訂正する。

(3) 明細書第 4 頁第 6 行の「高分子ポリオールとポリイソシアネート」を「高分子ポリオール、ポリイソシアネート」に訂正する。

(4) 明細書第 4 頁第 8 行の「該ポリオール成分として、」を「該ポリオールとして、」に訂正する。

(5) 明細書第 4 頁第 10 行の「開環重合反応した」を「開環重合反応させた」に訂正する。

(6) 明細書第 4 頁第 11 行の「反応する」を「反応させる」に訂正する。

(7) 明細書第 5 頁第 8 行の「向上する」を「改善される」に訂正する。

(8) 明細書第 5 頁第 10 行および第 6 頁第 15 行の「ポリオール」を「高分子ポリオール」に

訂正する。

(9) 明細書第 6 頁第 11 行の「これらポリオール」を「これらのポリオール」に訂正する。

(10) 明細書第 8 頁第 3 行の「両末端」を「末端」に訂正する。

(11) 明細書第 8 頁第 17 行の「化合物」を「低分子化合物」に訂正する。

(12) 明細書第 10 頁第 10 行の「ポリエステルポリオールの熱安定性は、」を「高分子ポリオールの熱安定性が」に訂正する。

(13) 明細書第 10 頁第 14～15 行の「変性ポリエステルポリオール」を「変性ポリオール」に訂正する。

(14) 明細書第 10 頁第 16～17 行の「本発明においてポリオール」を「本発明において使用する高分子ポリオール」に訂正する。

(15) 明細書第 10 頁第 17～18 行の「10,000 である。」を「10,000 であり、」に訂正する。

(16) 明細書第 10 頁最下行の「有機ポリイソシアネート」を「ポリイソシアネート」に訂正する。

- 例 明細書第11頁第6～7行の「、トルイレンジイソシアネート」を削除する。
- 例 明細書第11頁第11～12行の「水添化フェニレンジイソシアネート等」を「水添化フェニレンジイソシアネート等」に訂正する。
- 例 明細書第11頁第18行の「活性水素原子化合物」を「活性水素原子を有する低分子化合物」に訂正する。
- 例 明細書第11頁下から第2行の「活性水素原子含有化合物」を「活性水素原子を有する低分子化合物」に訂正する。
- 例 明細書第12頁第5行の「キシレングリコール等」を「キシリレングリコール等」に訂正する。
- 例 明細書第12頁第10行および第18行の「これら化合物」を「これらの化合物」に訂正する。
- 例 明細書第12頁第18～19行の「NCO基の」を「NCO基設の」に訂正する。
- 例 明細書第13頁下から第3～2行の「押出成形カレンダー加工等」を「押出成形、カレンダー

加工等」に訂正する。

- 例 明細書第14頁第1行、第3行および第18行の「有機ポリイソシアネート」を「ポリイソシアネート」に訂正する。
- 例 明細書第14頁第6行、第16頁第15行および第20頁の第1表中の「ポリイソシアネート」を「ポリイソシアネート」に訂正する。
- 例 明細書第14頁第11行の「人造皮革繊維等」を「人造皮革、繊維等」に訂正する。
- 例 明細書第15頁第14行の「加水分解促進テストを行ない、」を「加水分解促進テストに付し、」に訂正する。
- 例 明細書第16頁第11～12行の「サンプル10g」を「サンプルを10g」に訂正する。
- 例 明細書第17頁の表を次のとおり訂正する。

以下余白

略	号	化 合 物
P-β-MVL		開始剤としてエチレンジグリコールを用いたポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)グリコール
PCL		開始剤としてエチレンジグリコールを用いたポリカプロラクトングリコール
P-β-MVL/PCL=70/30		開始剤としてエチレンジグリコールを用い、β-メチル-δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンを逐次添加して得られる重合体その重量比が70:30の高分子ジオール
P-β-MVL/PCL=60/40		開始剤としてエチレンジグリコールを用い、β-メチル-δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンを逐次添加して得られる重合体その重量比が60:40の高分子ジオール
P-β-MVL/PCL=50/50		開始剤としてエチレンジグリコールを用い、β-メチル-δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンを逐次添加して得られる重合体その重量比が50:50の高分子ジオール
P-β-MVL/PCL=40/60		開始剤としてエチレンジグリコールを用い、β-メチル-δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンを逐次添加して得られる重合体その重量比が40:60の高分子ジオール
PCL/P-β-MVL=50/50 ランダム共重合		開始剤としてエチレンジグリコールを用い、β-メチル-δ-バレロラクトン及びε-カプロラクトンを重量比で50:50の割合で同時に添加してランダム共重合した高分子ジオール
PBA		ポリブチレンアジベートグリコール
PEA		ポリエチレンアジベートグリコール
TDI		トリレンジイソシアネート混合物 (2,4-が80%, 2,6-が20%)
MDI		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
BD		1,4-ブタンジオール
BHEB		1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン

(別

如) 明細書第18頁第6～7行の「攪拌しながら
バスの温度を40℃に保ち、激しく攪拌しながら」
を「バスの温度を40℃に保ち、かつ激しく攪拌
しながら」に訂正する。

「2. 特許請求の範囲

高分子ポリオール、ポリイソシアネート及び
必要により鎖伸長剤からポリウレタンを製造す
る方法において、該ポリオールとして、β-メ
チル-δ-バレロラクトンを活性水素原子を2
個以上有する化合物で開環重合反応させた後さ
らにε-カプロラクトンを添加して反応させる
ことにより得られる平均分子量300～10,000
のポリオールを使用することを特徴とするポリ
ウレタンの製造方法。」

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.